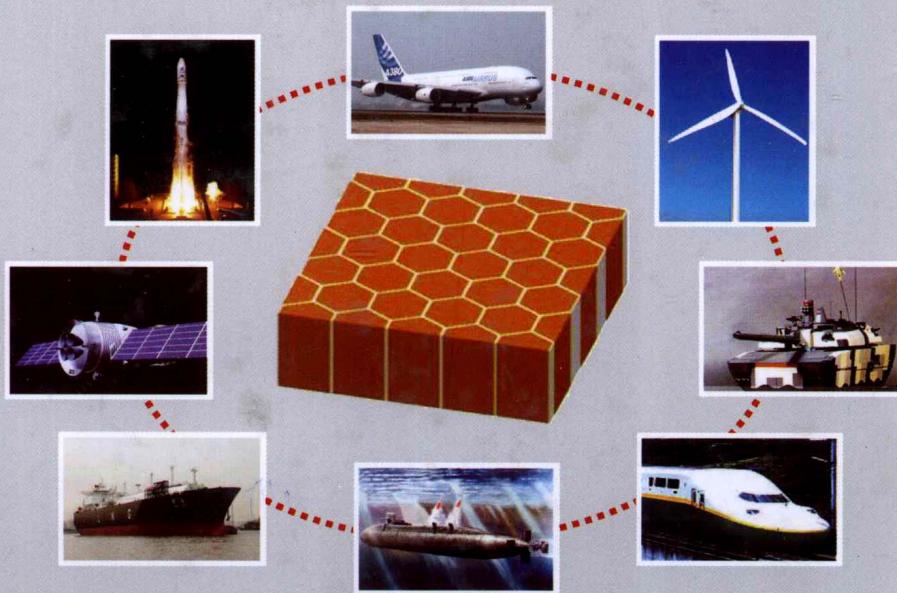




聚酰亚胺泡沫

Polyimide Foam Plastics

詹茂盛 王凯 编著



國防工業出版社

National Defense Industry Press

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

聚酰亚胺泡沫

Polyimide Foam Plastics

詹茂盛 王凯 编著

国防工业出版社

北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

聚酰亚胺泡沫/詹茂盛,王凯编著.—北京:国防工业出版社,2010.4

ISBN 978-7-118-06723-1

I. ①聚… II. ①詹… ②王… III. ①聚酰亚胺—泡沫塑料—基本知识 IV. ①TQ323.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 025945 号

*

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 插页 2 印张 18 1/2 字数 320 千字

2010 年 4 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 68.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

此书同时获得

总装备部国防科技图书出版基金资助

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作

需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

**国防科技图书出版基金
评审委员会**

国防科技图书出版基金 第六届评审委员会组成人员

主任委员 刘成海

副主任委员 宋家树 蔡 镛 程洪彬

秘书长 程洪彬

副秘书长 邢海鹰 贺 明

委员 于景元 才鸿年 马伟明 王小謨

(按姓氏笔画排序) 甘茂治 甘晓华 卢秉恒 邬江兴

刘世参 芮筱亭 李言荣 李德仁

李德毅 杨 伟 肖志力 吴有生

吴宏鑫 何新贵 张信威 陈良惠

陈冀胜 周一字 赵万生 赵凤起

崔尔杰 韩祖南 傅惠民 魏炳波

本书主审委员 魏炳波

前　言

聚酰亚胺泡沫塑料是一类具有特定化学结构、耐高低温区域(-250℃ ~ +450℃)最宽、无有害气体释放的轻质多孔材料。其种类多样,包括在微观/介观或宏观等不同尺度具有不同孔结构(开孔、闭孔或开/闭孔组合)的软质或硬质泡沫材料,在许多高技术领域可单独作为隔热、吸声或阻燃材料使用,也可用作先进复合材料支撑体和复合材料夹芯。

聚酰亚胺泡沫塑料发明于20世纪60年代,伴随着液化天然气管道、船舶运输、火箭、导弹、航天飞机、高速列车的牵引机车、坦克发动机及低温燃料储箱等高技术领域对绝热保温、吸声等轻质复合材料需要的出现和增长而发展。21世纪,各高技术领域对耐高低温轻质多孔材料的迫切需求进一步推动了聚酰亚胺泡沫塑料技术的发展与应用。目前,已有数十个国家将聚酰亚胺泡沫塑料作为海军舰船专用隔热、吸声材料;空客公司采用Rohacell® IG与Rohacell® S自熄型泡沫塑料制作A380副翼和气密隔板;我国第一代支线客机ARJ21-700采用Rohacell® 刚性聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫塑料作为小翼和襟翼的芯材,采用Solimide® 软质聚酰亚胺泡沫塑料作为绝缘材料。

近三年来,发达国家致力于聚酰亚胺泡沫塑料的“低成本技术”研究,包括聚酰亚胺泡沫塑料单体的低成本和泡沫塑料成型产业化技术的低成本。事实表明:深度开发聚酰亚胺泡沫塑料综合技术是实现其低成本的基本保证。

聚酰亚胺泡沫及其复合材料涉及聚酰亚胺分子结构、泡孔结构设计、成型工艺、性能与功能设计和表征,以及发泡过程可视化等方面的研究,是近年来耐高温轻质聚合物材料领域的热点发展方向之一。目前,我国关于低密度、高强度和低成本聚酰亚胺泡沫塑料的技术开发仍处于起步阶段,为推动我国聚酰亚胺泡沫塑料的产业化发展和实际应用,解决诸多技术关键问题,对聚酰亚胺泡沫塑料的基础数据和资料进行归纳和提炼尤其重要。

作为多年从事航空航天、国防等聚酰亚胺材料科研和教学的总结,本书对作者自身相关特色研究成果和国内外同行最新研究文献进行了归纳和总结,目的是通过聚酰亚胺泡沫塑料组分设计、制备工艺、性能与应用的介绍,进一步促进我国聚酰亚胺泡沫塑料方面科学与技术的发展。

本书内容包括：第1章绪论。主要简述聚酰亚胺泡沫塑料的概念、种类、技术发展历史和趋势，以及聚酰亚胺泡沫塑料在航空航天和武器装备等领域的应用实例。第2章聚酰亚胺泡沫塑料的主要组分与特性，重点介绍热塑性和热固性聚酰亚胺泡沫塑料的材料组成及其特性。第3章聚酰亚胺泡沫塑料的发泡机理与成型工艺，详细解说热塑性和热固性聚酰亚胺泡沫塑料的粉末发泡工艺与发泡机理。第4章聚酰亚胺泡沫塑料的结构与性能，比较系统地介绍了聚酰亚胺泡沫塑料聚集态结构与性能及其表征方法。第5章增强聚酰亚胺泡沫塑料，详细地介绍了微粒子、纤维和蜂窝增强聚酰亚胺泡沫塑料。第6章功能聚酰亚胺泡沫塑料，介绍了聚酰亚胺泡沫塑料的隔热、吸声降噪、低介电、电磁屏蔽、防辐射功能与表征方法。第7章聚酰亚胺微发泡材料，介绍了聚酰亚胺微发泡材料的组成与特性、发泡工艺、聚集态结构与性能等。在各章的最后均指出了拟解决的关键问题。在本书撰写工作中，詹茂盛负责封面方案和章节设计、参与全书撰写和全书审核，王凯参与第1章和第7章的撰写及部分修改工作，潘玲英参与第2章和第3章的撰写，沈燕侠参与第4章和第5章的撰写，李光珠参与第6章的撰写，全书由詹茂盛教授审校。

聚酰亚胺泡沫塑料是一种发展中的新材料，作者立足于聚酰亚胺泡沫塑料设计和成型工艺的角度，同时注重发泡原理、泡孔结构与泡沫塑料性能，努力将本书编成具有资料收藏价值的参考书，限于作者水平，不足之处恳请读者和同行斧正。

本书撰写的内容得益于国家十一五“863”计划新材料技术领域“高性能结构材料专题项目”(2006AA03Z562)和多项航天基金项目的研究成果，以及某配套项目的推动；本书的出版得到了“国家科学技术学术著作出版基金”和“国防科技图书出版基金”的资助，以及有关专家的荐举和鼓励，在此一并表示感谢；并向书中所有参考文献的作者深表敬意。

作 者
2009年9月于北京

目 录

第1章 绪论	1
1.1 聚酰亚胺泡沫塑料的种类	1
1.2 聚酰亚胺泡沫塑料发展简史	2
1.3 聚酰亚胺泡沫塑料在高技术领域用例	8
1.3.1 航天领域用例.....	8
1.3.2 航空领域用例	11
1.3.3 交通运输领域用例	12
1.3.4 武器装备领域用例	13
1.3.5 其他领域用例	14
1.4 聚酰亚胺泡沫塑料的发展与挑战	16
1.4.1 聚酰亚胺泡沫塑料的高性能化	17
1.4.2 聚酰亚胺泡沫塑料的低成本化	17
1.5 其他高性能泡沫塑料简介.....	17
1.5.1 有机硅泡沫塑料	17
1.5.2 聚苯并咪唑泡沫塑料	18
1.5.3 MAA/AN 泡沫塑料	19
参考文献	19
第2章 聚酰亚胺泡沫塑料的主要组分与特性	23
2.1 概述.....	23
2.2 热塑性聚酰亚胺泡沫塑料的组分与特性.....	23
2.2.1 热塑性聚酰亚胺泡沫塑料基体材料	23
2.2.2 热塑性聚酰亚胺泡沫塑料用发泡剂	27
2.2.3 表面活性剂	34
2.3 热固性聚酰亚胺泡沫塑料的组分及其特性	35
2.3.1 PMI 泡沫塑料	35
2.3.2 BMI 泡沫塑料	45

2.3.3 异氰酸酯基聚酰亚胺泡沫塑料	45
参考文献	46
第3章 聚酰亚胺泡沫塑料的发泡机理与成型工艺	52
3.1 概述	52
3.2 热塑性聚酰亚胺泡沫塑料发泡机理与成型工艺	52
3.2.1 粉末发泡成型工艺	53
3.2.2 粉末发泡机理	58
3.2.3 其他成型工艺	80
3.3 热固性聚酰亚胺泡沫塑料发泡机理与成型工艺	83
3.3.1 PMI 泡沫塑料的发泡机理与成型工艺	83
3.3.2 BMI 泡沫塑料的发泡机理与成型工艺	87
3.3.3 异氰酸酯基聚酰亚胺泡沫塑料的发泡机理与成型工艺	91
3.4 拟解决的关键问题	99
参考文献	99
第4章 聚酰亚胺泡沫塑料的结构与性能	105
4.1 概述	105
4.2 聚酰亚胺泡沫塑料的化学结构	105
4.3 聚酰亚胺泡沫塑料的物理结构	108
4.3.1 聚酰亚胺泡沫塑料的聚集态结构	108
4.3.2 聚酰亚胺泡沫塑料的泡孔结构	109
4.4 聚酰亚胺泡沫塑料的力学性能	120
4.4.1 聚酰亚胺泡沫塑料力学性能的表征	120
4.4.2 典型热塑性聚酰亚胺泡沫塑料的力学性能	121
4.4.3 典型热固性聚酰亚胺泡沫塑料的力学性能	128
4.5 聚酰亚胺泡沫塑料的回弹性能	132
4.5.1 泡沫回弹性能的表征方法	132
4.5.2 典型聚酰亚胺泡沫塑料的回弹性能	133
4.6 聚酰亚胺泡沫塑料的变形机制	134
4.6.1 聚酰亚胺泡沫塑料的压缩变形机制	134
4.6.2 聚酰亚胺泡沫塑料的拉伸变形机制	139
4.7 聚酰亚胺泡沫塑料的耐热性能	140

4.7.1	聚酰亚胺泡沫塑料的 DMTA 测试	141
4.7.2	聚酰亚胺泡沫塑料的 DSC 测试	142
4.7.3	聚酰亚胺泡沫塑料的 TG 测试	144
4.8	聚酰亚胺泡沫塑料的燃烧性能	148
4.8.1	聚酰亚胺泡沫塑料的氧指数	148
4.8.2	聚酰亚胺泡沫塑料的辉光电线点燃性能	150
4.8.3	聚酰亚胺泡沫塑料的水平/垂直燃烧性能	151
4.8.4	聚酰亚胺泡沫塑料的辐射加热板测试	153
4.8.5	聚酰亚胺泡沫塑料的锥形量热测试	155
4.9	聚酰亚胺泡沫塑料的其他性能	158
4.9.1	聚酰亚胺泡沫塑料的 LOX 力学冲击性能	158
4.9.2	聚酰亚胺泡沫塑料的单轴拉伸性能	159
4.10	拟解决的关键问题	161
	参考文献	162

第 5 章	增强聚酰亚胺泡沫塑料	165
5.1	概述	165
5.2	微粒子增强聚酰亚胺泡沫塑料	165
5.2.1	在聚酰亚胺前驱体溶液中加入微粒子	165
5.2.2	在聚酰亚胺前驱体粉末中加入微粒子	168
5.2.3	在聚酰亚胺泡沫塑料中加入微粒子	169
5.2.4	纳米微粒子原位增强聚酰亚胺泡沫塑料	170
5.3	纤维增强聚酰亚胺泡沫塑料	171
5.3.1	在聚酰亚胺前驱体溶液中加入纤维	171
5.3.2	在聚酰亚胺前驱体粉末中加入纤维	172
5.3.3	在纤维毡上沉积聚酰亚胺前驱体粉末	173
5.4	蜂窝增强聚酰亚胺泡沫塑料	176
5.4.1	蜂窝材料简介	177
5.4.2	聚酰亚胺前驱体填充蜂窝	178
5.4.3	聚酰亚胺前驱体粉末填充蜂窝	179
5.4.4	聚酰亚胺前驱体微球填充蜂窝	179
5.5	拟解决的关键问题	192
	参考文献	193

第6章 功能聚酰亚胺泡沫塑料	196
6.1 概述	196
6.2 隔热聚酰亚胺泡沫塑料	196
6.2.1 泡沫塑料隔热原理与表征方法	196
6.2.2 聚酰亚胺泡沫塑料隔热性能影响因素	199
6.2.3 几种聚酰亚胺泡沫塑料的隔热性能	202
6.3 吸声聚酰亚胺泡沫塑料	203
6.3.1 闭孔泡沫塑料的吸声原理	203
6.3.2 开孔泡沫塑料的吸声原理	205
6.3.3 泡沫塑料吸声性能的表征方法	208
6.3.4 聚酰亚胺泡沫塑料吸声性能影响因素	210
6.3.5 典型聚酰亚胺泡沫塑料的吸声性能	211
6.4 低介电聚酰亚胺泡沫塑料	214
6.4.1 泡沫塑料的介电性能与表征方法	214
6.4.2 影响聚酰亚胺泡沫塑料介电性的因素	215
6.4.3 聚酰亚胺泡沫塑料介电常数的估算	219
6.5 防辐射聚酰亚胺泡沫塑料	220
6.5.1 泡沫塑料防辐射原理与表征方法	220
6.5.2 聚酰亚胺泡沫塑料的防辐射性能	222
6.6 拟解决的关键问题	223
参考文献	223

第7章 聚酰亚胺微发泡材料	225
7.1 概述	225
7.2 热分解法	226
7.2.1 原理	226
7.2.2 基体材料	226
7.2.3 可热分解材料	227
7.2.4 共聚聚酰亚胺的合成路线	232
7.2.5 聚酰亚胺微发泡膜的成型工艺	236
7.2.6 聚酰亚胺微发泡材料的聚集态结构	237
7.2.7 典型聚酰亚胺微发泡材料的性能	244

7.3 热分解法最新进展	247
7.4 相反转法	252
7.5 超临界二氧化碳发泡法	259
7.6 添加笼形聚倍半硅氧烷粒子法	262
7.7 刻蚀法和萃取法	267
7.8 商品化聚酰亚胺微发泡材料	269
7.9 存在的问题	270
参考文献	271

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Type of polyimide foams	1
1.2 Brief history of polyimide foams	2
1.3 Applications of polyimide foams	8
1.3.1 Astronautic applications	8
1.3.2 Aeronautic applications	11
1.3.3 Transportation applications	12
1.3.4 Military applications	13
1.3.5 Other applications	14
1.4 Development and challenge of polyimide foams	16
1.4.1 Performance increasing of polyimide foams	17
1.4.2 Cost decreasing of polyimide foams	17
1.5 Brief introduction of other high performance foams	17
1.5.1 Silicon foams	17
1.5.2 Polybenzimidazole foams	18
1.5.3 AN/MAA co-polymer foams	19
References	19
Chapter 2 Components and characteristics of polyimide foams	23
2.1 Introduction	23
2.2 Components and characteristics of thermoplastic polyimide foams	23
2.2.1 Thermoplastic polyimide matrix for polyimide foams	23
2.2.2 Blowing agents for thermoplastic polyimide foams	27
2.2.3 Surfactants	34
2.3 Components and characteristics of thermosetting polyimide foams	35

2.3.1 Polymethacrylimide (PMI) foams	35
2.3.2 Bismaleimide (BMI) foams	45
2.3.3 Polyimide foams based on isocyanate	45
References	46

Chapter 3 Mechanism and process of polyimide foaming	52
3.1 Introduction	52
3.2 Process and foaming mechanism for thermoplastic polyimide foams	52
3.2.1 Powdered precursors process	53
3.2.2 Foaming mechanism of powdered precursors process	58
3.2.3 Other processes	80
3.3 Foaming mechanism and process for thermosetting polyimide Foams	83
3.3.1 Foaming mechanism and process for PMI foams	83
3.3.2 Foaming mechanism and process for BMI foams	87
3.3.3 Foaming mechanism and process for polyimide foams based on isocyanate	91
3.4 Problems	99
References	99

Chapter 4 Structure and properties of polyimide foams	105
4.1 Introduction	105
4.2 Chemical structure of polyimide foams	105
4.3 Physical structure of polyimide foams	108
4.3.1 Solid-state structure of polyimide foams	108
4.3.2 Cell structure of polyimide foams	109
4.4 Mechanical properties of polyimide foams	120
4.4.1 Characterization for mechanical properties	120
4.4.2 Mechanical properties of typical thermoplastic polyimide foams	121
4.4.3 Mechanical properties of typical thermosetting polyimide foams	128
4.5 Resilience of polyimide foams	132
4.5.1 Characterization	132
4.5.2 Resilience of typical thermoplastic polyimide foams	133

4.6 Deformation mechanism of polyimide foams	134
4.6.1 Compression deformation mechanism	134
4.6.2 Tensile deformation mechanism	139
4.7 Thermal properties of polyimide foams	140
4.7.1 DMTA for polyimide foams	141
4.7.2 DSC for polyimide foams	142
4.7.3 TGA for polyimide foams	144
4.8 Combustion properties of polyimide foams	148
4.8.1 Oxygen index	148
4.8.2 Glow wire ignition	150
4.8.3 Horizontal/vertical combustion properties	151
4.8.4 Radiant heat panel	153
4.8.5 Core calorimetry	155
4.9 Other properties of polyimide foams	158
4.9.1 Lox mechanical impact properties	158
4.9.2 Uniaxial tension properties	159
4.10 Problems	161
References	162
 Chapter 5 Reinforced polyimide foams	165
5.1 Introduction	165
5.2 Microparticle reinforced polyimide foams	165
5.2.1 Adding microparticle to polyimide precursor solution	165
5.2.2 Adding microparticle to polyimide precursor powder	168
5.2.3 Adding microparticle to polyimide foam	169
5.2.4 Nano-particles reinforced polyimide foam in situ	170
5.3 Fiber reinforced polyimide foams	171
5.3.1 Adding fiber to polyimide precursor solution	171
5.3.2 Adding fiber to polyimide precursor powder	172
5.3.3 Fiber mat reinforced polyimide precursor powder by deposition	173
5.4 Honeycomb reinforced polyimide foams	176
5.4.1 Introduction of honeycomb	177
5.4.2 Honeycomb filled with polyimide precursor foam	178
5.4.3 Honeycomb filled with polyimide precursor powder	179
5.4.4 Honeycomb filled with polyimide precursor microsphere	179